

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. Januar 2002 (10.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/02507 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 215/76**, 215/78, 215/80, 217/80, 255/59, 225/22, 323/31, C07D 317/58, 209/08, A61K 7/13, D06P 1/32
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **WELLA AKTIENGESELLSCHAFT**; RP, Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/02704
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:
10. März 2001 (10.03.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (30) Angaben zur Priorität:
100 32 134.8 1. Juli 2000 (01.07.2000) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **WELLA AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; RP, Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **CHASSOT, Laurent** [CH/CH]; La Chapellenie, CH-1724 Praroman (CH). **BRAUN, Hans-Jürgen** [DE/CH]; Kapellacker 19, CH-3182 Überstorf (CH).

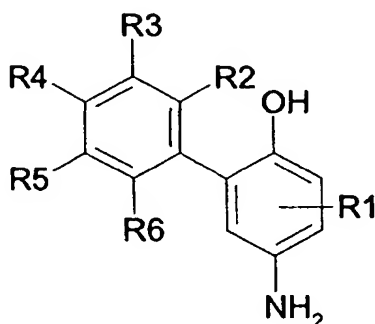
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: 2-HYDROXY-5-AMINO-BIPHENYL-DERIVATIVES AND OXIDATIVE HAIR COLOURING AGENTS CONTAINING SAID COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: 2-HYDROXY-5-AMINO-BIPHENYL-DERIVATE SOWIE DIESE VERBINDUNGEN ENTHALTENDE OXIDATIONSHAARFÄRBEMITTEL



(I)

(57) Abstract: The invention relates to an oxidative colouring agent for keratin fibres, in particular hair, based on a developing agent-coupling agent combination, which contains as a developing agent, at least one 2-hydroxy-5-amino-biphenyl derivative of general formula (I), in addition to novel 2-hydroxy-5-amino-biphenyl derivatives.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mittel zur oxidativen Färbung von Keratinfasern, insbesondere Haaren, auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, welche als Entwicklersubstanz mindestens ein 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl-Derivat der allgemeinen Formel (I) enthalten, sowie neue 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl-Derivate.

WO 02/02507 A1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

B e s c h r e i b u n g

2-Hydroxy-5-amino-biphenyl-Derivate sowie diese Verbindungen enthaltende Oxidationshaarfärbemittel

Die vorliegende Erfindung betrifft unsymmetrische 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl-Derivate sowie Mittel zur oxidativen Färbung von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren auf der Basis einer Entwickler-substanz/Kupplersubstanz-Kombination, welche als Entwicklersubstanz 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl-Derivate enthalten.

Auf dem Gebiet der Färbung von Keratinfasern, insbesondere der Haarfärbung, haben Oxidationsfarbstoffe eine wesentliche Bedeutung erlangt. Die Färbung entsteht hierbei durch Reaktion bestimmter Entwicklersubstanzen mit bestimmten Kupplersubstanzen in Gegenwart eines geeigneten Oxidationsmittels. Als Entwicklersubstanzen werden hierbei insbesondere p-Phenylendiamine und p-Aminophenol eingesetzt, während als Kupplersubstanzen beispielsweise Resorcine, 1-Naphthol, 3-Aminophenole und m-Phenylendiamine zu nennen sind.

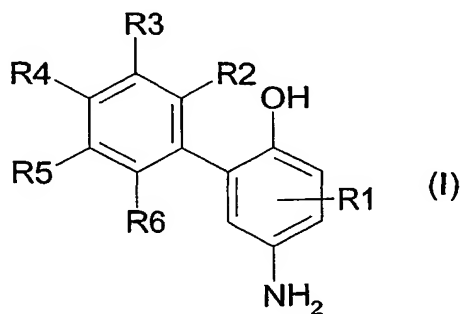
An Oxidationsfarbstoffe, die zur Färbung menschlicher Haare verwendet werden, werden neben der Färbung in der gewünschten Intensität zahlreiche zusätzliche Anforderungen gestellt. So müssen die Farbstoffe in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein und die erzielten Haarfärbungen eine gute Lichtechtheit, Dauerwellechtheit, Säureechtheit und Reibeechtheit aufweisen. Auf jeden Fall aber müssen solche Färbungen ohne Einwirkung von Licht, Reibung und chemischen Mitteln über einen Zeitraum von mindestens 4 bis 6 Wochen stabil

bleiben. Außerdem ist es erforderlich, daß durch Kombination geeigneter Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen eine breite Palette verschiedener Farbnuancen erzeugt werden kann.

Die Verwendung von bestimmten symmetrischen Diamino-dihydroxy-diphenylen in Oxidationshaarfärbemitteln ist aus der DE-OS 25 18 393 bekannt. Diese Färbemittel ermöglichen jedoch nur olivbraune bis grüngraue Färbungen. Es bestand daher weiterhin ein Bedarf für neue Entwicklersubstanzen, welche eine breitere Farbpalette ermöglichen.

Es wurde nunmehr gefunden, dass blonde bis rote Farbnuancen erhalten werden, wenn man 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl-Derivate gemäß der allgemeinen Formel (I) zusammen mit üblichen Kupplerverbindungen zur Kupplung bringt.

Gegenstand der vorliegende Erfindung ist daher ein Mittel zur oxidativen Färbung von Keratinfasern, wie zum Beispiel Wolle, Pelzen, Federn oder Haaren, insbesondere menschlichen Haaren, auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, welches als Entwicklersubstanz 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl-Derivate der allgemeinen Formel (I) oder deren physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze enthält,



worin

R1 gleich Wasserstoff, einem Halogenatom, einer C₁-C₄-Alkylgruppe, einer C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe, einer C₁-C₄-Alkoxygruppe oder einer C₁-C₄-Hydroxyalkoxygruppe ist;

R2, R3, R4, R5, R6 gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine Hydroxygruppe, eine C₁-C₄-Alkoxygruppe, eine C₁-C₄-Hydroxyalkoxygruppe, eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine C₁-C₄-Alkylthioethergruppe, eine Mercaptogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe (NH₂), eine Alkylaminogruppe, eine Dialkylaminogruppe, eine Trifluormethangruppe, eine -C(O)H-Gruppe, eine -C(O)CH₃-Gruppe, eine -C(O)CF₃-Gruppe, eine -Si(CH₃)₃-Gruppe, eine C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe, eine C₃-C₄ Dihydroxyalkylgruppe, eine -CH=CHR₇-Gruppe, eine -(CH₂)_p-CO₂R₈-Gruppe oder eine -(CH₂)_p-R₉-Gruppe mit p= 1,2,3 oder 4, eine -C(R₁₀)=NR₁₁-Gruppe oder eine C(R₁₂)H-NR₁₃R₁₄-Gruppe bedeuten, oder zwei nebeneinanderliegende Reste R₂ bis R₆ eine -O-CH₂-O-Brücke bilden;

R7 gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Nitrogruppe, einer Aminogruppe, einer CO₂R₁₂-Gruppe oder einer -C(O)CH₃-Gruppe ist;

R8, R10 und R13 gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander gleich Wasserstoff oder einer C₁-C₄-Alkylgruppe sind;

R9 gleich einer Aminogruppe oder einer Nitrilgruppe ist;

R11, R14 und R15 gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer C₁-C₄-Alkylgruppe, einer C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe, einer C₃-C₄-Dihydroxyalkyl-

gruppe oder einem Rest der Formel  sind;

R12 gleich Wasserstoff, einer Aminogruppe oder einer Hydroxygruppe ist; unter der Bedingung, dass die Verbindung der Formel (I) kein Inversionszentrum aufweist.

Als Verbindungen der Formel (I) können beispielweise genannt werden:

2-Hydroxy-3-chlor-5-amino-biphenyl; 2-Hydroxy-3-methyl-5-amino-biphenyl; 2-Hydroxy-4-chlor-5-amino-biphenyl; 2-Hydroxy-4-methyl-5-amino-biphenyl; 2,2'-Dihydroxy-5-amino-biphenyl; 2,3'-Dihydroxy-5-amino-biphenyl; 2,4'-Dihydroxy-5-amino-biphenyl; 2,5'-Dihydroxy-5-amino-biphenyl; 2,6'-Dihydroxy-5-amino-biphenyl; 2-Hydroxy-5,2'-diamino-biphenyl; 2-Hydroxy-5,3'-diamino-biphenyl; 2-Hydroxy-5,4'-diamino-biphenyl; 2-Hydroxy-5,5'-diamino-biphenyl; 2-Hydroxy-5,6'-diamino-biphenyl; 2,2',3'-Trihydroxy-5-amino-biphenyl; 2,2',4'-Trihydroxy-5-amino-biphenyl; 2,2',5'-Trihydroxy-5-amino-biphenyl; 2,2',6'-Trihydroxy-5-amino-biphenyl; 2,3',4'-Trihydroxy-5-amino-biphenyl; 2,3',5'-Trihydroxy-5-amino-biphenyl; 2-Hydroxy-5,2',3'-triamino-biphenyl; 2-Hydroxy-5,2',4'-triamino-biphenyl; 2-Hydroxy-5,2',5'-triamino-biphenyl; 2-Hydroxy-5,2',6'-triamino-biphenyl; 2-Hydroxy-5,3',4'-triamino-biphenyl; 2-Hydroxy-5,3',5'-triamino-biphenyl; 2-Hydroxy-5,3',4'-triamino-biphenyl; 2-Hydroxy-5,3',5'-triamino-biphenyl; 2,2'-Dihydroxy-5,3'-diamino-biphenyl; 2,2'-Dihydroxy-5,4'-diamino-biphenyl; 2,2'-Dihydroxy-5,6'-diamino-biphenyl; 2,3'-Dihydroxy-5,4'-diamino-biphenyl; 2,3'-Dihydroxy-5,5'-diamino-biphenyl; 2,3'-Dihydroxy-5,6'-diamino-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-2'-aminomethyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-2'-chlor-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-2'-cyan-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-2'-fluor-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-2'-methoxy-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-2'-methyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-2'-methylsulfanyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-2'-nitro-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-3'-aminomethyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-3'-chlor-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-3'-cyan-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-3'-fluor-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-3'-methoxy-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-3'-methyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-3'-methylsulfanyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-3'-nitro-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-4'-aminomethyl-

biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-4'-chlor-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-4'-cyan-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-4'-fluor-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-4'-methoxy-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-4'-methyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-4'-methylsulfanyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-4'-nitro-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-5'-aminomethyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-5'-chlor-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-5'-cyan-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-5'-fluor-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-5'-methoxy-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-5'-methyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-5'-methylsulfanyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-5'-nitro-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-6'-aminomethyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-6'-chlor-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-6'-cyan-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-6'-fluor-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-6'-methoxy-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-6'-methyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-6'-methylsulfanyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-6'-nitro-biphenyl; 2,2'-Dihydroxy-5-amino-3'-methyl-biphenyl; 2,2'-Dihydroxy-5-amino-4'-methyl-biphenyl; 2,2'-Dihydroxy-5-amino-5'-methyl-biphenyl; 2,2'-Dihydroxy-5-amino-6'-methyl-biphenyl; 2,3'-Dihydroxy-5-amino-4'-methyl-biphenyl; 2,3'-Dihydroxy-5-amino-5'-methyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-2',3'-dimethoxy-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-2',3'-dimethyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-2',4'-dimethoxy-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-2',4'-dimethyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-2',5'-dimethoxy-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-2',5'-dimethyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-2',6'-dimethoxy-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-2',6'-dimethyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-3',4'-dimethoxy-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-3',4'-dimethyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-3',5'-dimethoxy-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-3',5'-dimethyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-2'-methoxy-3'-methyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-2'-methoxy-4'-methyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-2'-methoxy-5'-methyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-2'-methoxy-6'-methyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-3'-methoxy-4'-methyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-3'-methoxy-5'-methyl-biphenyl; 4-Amino-2-

benzo[1,3]dioxol-5-yl-phenol; 4-Amino-2-benzo[2,4]dioxol-5-yl-phenol, 2-Hydroxy-5-amino-4'-(2-hydroxy-ethoxy)-biphenyl.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in denen (i) **R1** Wasserstoff bedeutet oder (ii) 4 der Reste **R2** bis **R6** gleich Wasserstoff sind während der 5. Rest gleich Wasserstoff, einer Methylgruppe, einer Aminogruppe, einer Hydroxygruppe, einer C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe oder einer Methoxygruppe ist; oder (iii) die Reste **R1** bis **R6** gleichzeitig Wasserstoff bedeuten; oder (iv) **R1** Wasserstoff bedeutet und 4 der Reste **R2** bis **R6** gleich Wasserstoff sind während der 5. Rest gleich Wasserstoff, einer Methylgruppe, einer Aminogruppe, einer Hydroxygruppe, einer C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe oder einer Methoxygruppe ist.

Besonders hervorragend geeignete 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl-Derivate der Formel (I) im Sinne der Gesamterfindung sind 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl, 2,4'-Dihydroxy-5-amino-biphenyl, 2-Hydroxy-5-amino-4'-(2''-hydroxyethoxy)-biphenyl, 2,4'-Dihydroxy-5-amino-2'-methyl-biphenyl, 2-Hydroxy-5-amino-4'-(2''-hydroxyethyl)-biphenyl, 2-Hydroxy-5,4'-diamino-biphenyl oder deren physiologisch verträgliche Salze.

Die Verbindungen der Formel (I) können sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, wie zum Beispiel Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure oder Zitronensäure, eingesetzt werden.

Das 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl-Derivat der Formel (I) ist in dem erfindungsgemäßen Färbemittel in einer Menge von etwa 0,005 bis 20

Gewichtsprozent enthalten, wobei eine Menge von etwa 0,01 bis 5,0 Gewichtsprozent und insbesondere 0,1 bis 2,5 Gewichtsprozent bevorzugt ist.

Als Kupplersubstanzen kommen vorzugsweise 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diaminophenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxy-

propyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylendioxy-phenol, 3,4-Methylendioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylendioxy-benzol, 3,4-Diaminobenzoessäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol und 2,3-Indolindion in Betracht.

Obwohl die vorteilhaften Eigenschaften der hier beschriebenen 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl-Derivate der Formel (I) es nahelegen, diese als alleinige Entwicklersubstanz zu verwenden, ist es selbstverständlich auch möglich, die 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl-Derivate der Formel (I) gemeinsam mit bekannten Entwicklersubstanzen, wie zum Beispiel 1,4-Diaminobenzol, 2,5-Diaminotoluol, 2,5-Diaminophenylethylalkohol, 4-Aminophenol und seinen Derivaten, beispielsweise 4-Amino-3-methylphenol, 4,5-Diaminopyrazol-Derivaten, beispielsweise 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-pyrazol, oder Tetraaminopyrimidinen, einzusetzen.

Die Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen können in dem erfindungsgemäßen Färbemittel jeweils einzeln oder im Gemisch miteinander enthalten sein, wobei die Gesamtmenge an Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen in dem erfindungsgemäßen Färbemittel (bezogen auf die Gesamtmenge des Färbemittels) jeweils

etwa 0,005 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,01 bis 5,0 Gewichtsprozent und insbesondere 0,1 bis 2,5 Gewichtsprozent, beträgt.

Die Gesamtmenge der in dem hier beschriebenen Färbemittel enthaltenen Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination beträgt vorzugsweise etwa 0,01 bis 20 Gewichtsprozent, wobei eine Menge von etwa 0,02 bis 10 Gewichtsprozent und insbesondere 0,2 bis 6,0 Gewichtsprozent besonders bevorzugt ist. Die Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen werden im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen eingesetzt; es ist jedoch nicht nachteilig, wenn die Entwicklersubstanzen diesbezüglich in einem gewissen Überschuß oder Unterschuß (beispielsweise in einem Verhältnis (Kuppler : Entwickler) von 1:2 bis 1:0,5) vorhanden sind.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Färbemittel zusätzlich weitere Farbkomponenten, beispielsweise 6-Amino-2-methylphenol und 2-Amino-5-methylphenol, sowie ferner übliche direktziehende Farbstoffe aus der Gruppe der sauren oder basischen Farbstoffe, Triphenylmethanfarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe, aromatischen Nitrofarbstoffe, Azofarbstoffe, Lebensmittelfarbstoffe oder Dispersionsfarbstoffe, enthalten. Die Färbemittel können diese Farbkomponenten in einer Menge von etwa 0,1 bis 4,0 Gewichtsprozent enthalten.

Selbstverständlich können die Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen sowie die anderen Farbkomponenten, sofern es Basen sind, auch in Form der physiologisch verträglichen Salze mit organischen oder anorganischen Säuren, wie beispielsweise Salzsäure oder Schwefelsäure, beziehungsweise - sofern sie aromatische OH-Gruppen besitzen -

in Form der Salze mit Basen, zum Beispiel als Alkaliphenolate, eingesetzt werden.

Darüber hinaus können in den Färbemitteln, falls diese zur Färbung von Haaren verwendet werden sollen, noch weitere übliche kosmetische Zusätze, beispielsweise Antioxidantien wie Ascorbinsäure, Thioglykolsäure oder Natriumsulfit, sowie Parfümöle, Komplexbildner, Netzmittel, Emulgatoren, UV-Absorber, Verdicker und Pflegestoffe enthalten sein.

Die Zubereitungsform des erfindungsgemäßen Färbemittels kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wässrige oder wässrig-alkoholische Lösung sein. Die besonders bevorzugten Zubereitungsformen sind jedoch eine Creme, ein Gel oder eine Emulsion. Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Farbstoffkomponenten mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Übliche Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen oder Gelen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol oder Isopropanol, Glycerin oder Glykole wie 1,2-Propylenglykol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie zum Beispiel Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide und oxethylierte Fettsäureester ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke, Cellulosederivate, Petrolatum, Paraffinöl und Fettsäuren, sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothensäure und Betain. Die erwähnten Bestandteile werden in den für

solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent, die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gewichtsprozent und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent.

Je nach Zusammensetzung kann das erfindungsgemäße Färbemittel schwach sauer, neutral oder alkalisch reagieren. Insbesondere weist es einen pH-Wert von 6,5 bis 11,5 auf, wobei die basische Einstellung vorzugsweise mit Ammoniak erfolgt. Es können aber auch organische Amine, zum Beispiel Monoethanolamin und Triethanolamin, oder auch anorganische Basen wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid Verwendung finden. Für eine pH-Einstellung im sauren Bereich kommen hingegen anorganische oder organische Säuren, wie zum Beispiel Phosphorsäure, Essigsäure, Zitronensäure oder Weinsäure, in Betracht.

Für die Anwendung zur oxidativen Färbung von Haaren vermischt man das vorstehend beschriebene Färbemittel unmittelbar vor dem Gebrauch mit einem Oxidationsmittel und trägt eine für die Haarfärbebehandlung ausreichende Menge, je nach Haarfülle, im allgemeinen etwa 60 bis 200 Gramm, dieses Gemisches auf das Haar auf.

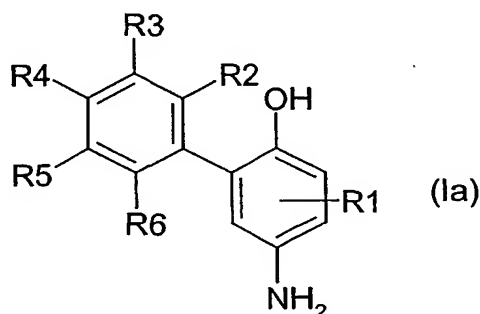
Als Oxidationsmittel zur Entwicklung der Haarfärbung kommen hauptsächlich Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin, Natriumborat oder Natriumcarbonat in Form einer 3- bis 12prozentigen, vorzugsweise 6prozentigen, wässrigen Lösung, aber auch Luftsauerstoff in Betracht. Wird eine 6prozentige Wasserstoffperoxid-Lösung als Oxidationsmittel verwendet, so beträgt das Gewichtsverhältnis zwischen Haarfärbemittel und Oxidationsmittel 5:1 bis 1:2, vorzugsweise

jedoch 1:1. Größere Mengen an Oxidationsmittel werden vor allem bei höheren Farbstoffkonzentrationen im Haarfärbemittel, oder wenn gleichzeitig eine stärkere Bleichung des Haares beabsichtigt ist, verwendet. Man läßt das Gemisch bei 15 bis 50 Grad Celsius etwa 10 bis 45 Minuten lang, vorzugsweise 30 Minuten lang, auf das Haar einwirken, spült sodann das Haar mit Wasser aus und trocknet es. Gegebenenfalls wird im Anschluß an diese Spülung mit einem Shampoo gewaschen und eventuell mit einer schwachen organischen Säure, wie zum Beispiel Zitronensäure oder Weinsäure, nachgespült. Anschließend wird das Haar getrocknet.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel mit einem Gehalt an 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl-Derivaten der Formel (I) ermöglichen Färbungen mit ausgezeichneter Farbechtheit, insbesondere was die Lichtechtheit, Waschechtheit und Reibeechtheit anbetrifft. Hinsichtlich der färberischen Eigenschaften bieten die erfindungsgemäßen Färbemittel je nach Art und Zusammensetzung der Farbkomponenten eine breite Palette verschiedener Farbnuancen, welche sich von blonden über braune, purpurne, violette bis hin zu blauen und schwarzen Farbtönen erstreckt. Hierbei zeichnen sich die Farbtöne durch ihre besondere Farbintensität aus. Die sehr guten färberischen Eigenschaften der Färbemittel gemäß der vorliegenden Anmeldung zeigen sich weiterhin darin, daß diese Mittel insbesondere auch eine Anfärbung von ergrauten, chemisch nicht vorgeschädigten Haaren problemlos und mit guter Deckkraft ermöglichen. Die in dem erfindungsgemäßen Mittel verwendeten 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl-Derivate der Formel (I) sind in Wasser löslich und ermöglichen Färbungen mit hoher Farbintensität und ausgezeichneter Farbechtheit, insbesondere was die Lichtechtheit, Waschechtheit und Reibeechtheit anbetrifft. Sie weisen weiterhin eine ausgezeichnete Lagerstabilität,

insbesondere als Bestandteil der vorstehend beschriebenen Färbemittel, auf.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind neue 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl-Derivate der Formel (Ia) oder deren physiologisch verträglichen, wasserlöslichen Salze,



worin

R1 gleich Wasserstoff, einem Halogenatom, einer C₁-C₄-Alkylgruppe, einer C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe, einer C₁-C₄-Alkoxygruppe oder einer C₁-C₄-Hydroxyalkoxygruppe ist;

R2, R3, R4, R5, R6 gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine Hydroxygruppe, eine C₁-C₄-Alkoxygruppe, eine C₁-C₄-Hydroxyalkoxygruppe, eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine C₁-C₄-Alkylthioethergruppe, eine Mercaptogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine Alkylaminogruppe, eine Dialkylaminogruppe, eine Trifluormethangruppe, eine -C(O)H-Gruppe, eine -C(O)CH₃-Gruppe, eine -C(O)CF₃-Gruppe, eine -Si(CH₃)₃-Gruppe, eine C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe, eine C₃-C₄ Dihydroxyalkylgruppe, eine -CH=CHR₇-Gruppe, eine -(CH₂)_p-CO₂R₈-Gruppe oder eine -(CH₂)_p-R₉-Gruppe mit p= 1,2,3 oder 4, eine -C(R₁₀)=NR₁₁-Gruppe oder eine C(R₁₂)H-NR₁₃R₁₄-Gruppe bedeuten, oder zwei nebeneinanderliegende Reste R2 bis R6 eine -O-CH₂-O-Brücke bilden;

R7 gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Nitrogruppe, einer Aminogruppe, einer CO_2R_{12} -Gruppe oder einer $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ -Gruppe ist;
R8, R10 und R13 gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander gleich Wasserstoff oder einer C_1 - C_4 -Alkylgruppe sind;
R9 gleich einer Aminogruppe oder einer Nitrilgruppe ist;
R11, R14 und R15 gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer C_1 - C_4 -Alkylgruppe, einer C_1 - C_4 -Hydroxyalkylgruppe, einer C_3 - C_4 -Dihydroxyalkyl-

gruppe oder einem Rest der Formel  sind;

R12 gleich Wasserstoff, einer Aminogruppe oder einer Hydroxygruppe ist;
unter der Bedingung, dass die Verbindung der Formel (I) kein Inversionszentrum aufweist und der Rest **R2** nicht gleich Wasserstoff oder einer Hydroxygruppe ist.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl-Derivate der Formel (I) kann unter Verwendung von bekannten Syntheseverfahren, beispielsweise in Analogie zu dem in den nachfolgenden Herstellungsbeispielen beschriebenen allgemeinen Verfahren, erfolgen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf zu beschränken.

Beispiele

Beispiele 1: Synthese von 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl Hydrochlorid

A. Synthese von 2-Brom-4-nitro-phenol

Der 2-Brom-4-nitro-phenol wird durch Umsetzung von 4-Nitro-phenol mit N-Bromsuccinimid dargestellt. Die experimentelle Vorschrift dieser Herstellungsmethode wird von T. Oberhouser in J. Org. Chem. 1997 (62), Seite 4504 beschrieben.

B. Synthese von 2-Brom-1-methoxymethoxy-4-nitro-benzol

Zu einer Lösung von 15,3 g (70,0 mmol) 2-Brom-4-nitro-phenol aus Stufe A in 250 ml Tetrahydrofuran (THF) werden bei 0°C portionsweise insgesamt 4,2 g (140 mmol) einer Natriumhydrid-Dispersion (55% in Öl) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird anschliessend 50 Minuten lang bei 0°C gerührt und sodann mit 1,83 g (19,4 mmol) Chlormethylmethylether versetzt. Das Reaktionsgemisch wird nochmals für 1 Stunde bei 0°C gerührt und anschliessend aufgearbeitet. Hierzu wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen, mit Essigsäureethylester extrahiert und die organische Phase mit einer gesättigten wässrigen Kochsalz-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und nach Filtration eingeeengt. Der Rückstand wird an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (9:1) gereinigt.

Es werden 15,8 g (80% der Theorie) 2-Brom-1-methoxymethoxy-4-nitro-benzol erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8,48 (s, 1H), 7,08 (d, 1H), 8,16 (d; 1H), 7,26 (d, 1H), 5,36 (s, 2H), 3,53 (s, 3H)

C. Synthese von 2-Hydroxy-5-nitro-biphenyl

5,3 g (0,02 mol) 2-Brom-1-methoxymethoxy-4-nitro-benzol aus Stufe B und 2,80 g (0,023 mol) Phenylborsäure werden unter Argon in 70 ml

1,2-Dimethoxyethan gelöst. Anschließend werden 0,5 g (0,0005 mol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium und 13 ml einer 2normalen Kaliumcarbonatlösung zugegeben und die Reaktionsmischung auf 80 °C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 100 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit verdünnter Natronlauge extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (9:1) gereinigt. Das so erhaltene Produkt wird in einer Mischung von 40 ml Ethanol und 15 ml einer 2,9molaren ethanolische Salzsäurelösung auf 50 °C erwärmt. Nach Neutralisation mit NaOH wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand durch Vakuumdestillation gereinigt.

Es werden 3,5 g (82 % der Theorie) 2-Hydroxy-5-nitro-biphenyl erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8,2 (m, 2H), 7,55 (m, 2H), 7,49 (m, 3H), 7,08 (d; 1H), 6,14 (s, 1H)

D. Synthese von 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl Hydrochlorid

2,9 g (13,5 mmol) 2-Hydroxy-5-nitro-biphenyl aus Stufe C werden in 40 ml Ethanol gelöst und unter Zusatz von 600 mg eines Palladium-Aktivkohle-Katalysators (10%ig) bei 25 °C hydriert. Nach Aufnahme der theoretisch erforderlichen Wasserstoffmenge wird vom Katalysator abfiltriert. Nach dem Einengen der Lösung am Rotationsverdampfer wird das Phenol durch Vakuumdestillation gereinigt und mit 2,9molaren ethanolische Salzsäurelösung versetzt.

Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert und getrocknet.

Es werden 0,5 g (17 % der Theorie) 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl mit einem Schmelzpunkt von 130-132°C erhalten.

<u>CHN-Analyse:</u>	(C ₁₂ H ₁₂ NOCl)		
	% C	% H	% N
berechnet:	65,02	5,46	6,32
gefunden:	62,28	5,45	6,05

Beispiele 2: Synthese von substituierten 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl-Derivaten der allgemeinen Formel (I) (Allgemeine Synthesevorschrift)

A. Synthese von N-(3-Brom-4-hydroxy-phenyl)-carbaminsäure-tert.butylester

Zu einer Suspension von 10 g (47,8 mmol) N-(4-Hydroxy-phenyl)-carbaminsäure-tert.butylester in 100 ml Chloroform tropft man bei 0 °C innerhalb von 2 Stunden eine Lösung von 9,4 g (52,8 mmol) N-Brom-succinimid in 450 ml Chloroform. Die Reaktionsmischung wird für weitere 15 Minuten weitergerührt, zweimal mit Wasser (zunächst 400 ml, dann 200 ml) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und partiell eingengt. Der Rückstand wird unter Rühren mit Hexan versetzt, wobei sich ein Niederschlag bildet. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Hexan gewaschen.

Es werden 9,7 g (70 % der Theorie) N-(3-Brom-4-hydroxy-phenyl)-carbaminsäure-tert.butylester erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7,68 (br s, 1H), 7,05 (dd, 1H), 6,93 (d, 1H), 6,37 (br s; 2H), 5,39 (s, 1H), 1,51 (s, 9H)

B. Synthese von N-(3-Brom-4-ethoxymethoxy-phenyl)-carbaminsäure-tert.butylester

Zu einer Lösung von 5,0 g (17,4 mmol) N-(3-Brom-4-hydroxy-phenyl)-carbaminsäure-tert.butylester aus Stufe A in 60 ml THF gibt man bei 0°C portionsweise 0,76 g (17,4 mmol) einer Natriumhydrid-Dispersion (55% in

Öl). Das Gemisch wird anschließend 50 Minuten lang bei 0°C gerührt. Dann gibt man 1,83 g (19,4 mmol) Chlormethyl-ethylether hinzu und rührt das Gemisch 1 Stunde lang bei 0 °C. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen, mit Essigsäureethylester extrahiert und die organische Phase mit einer gesättigten wässrigen Kochsalz-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und nach Filtration eingeeengt. Der Rückstand wird an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäure-ethylester (9:1) gereinigt.

Es werden 4,8 g (80% der Theorie) N-(3-Brom-4-hydroxy-phenyl)-carbaminsäure-tert.butylester erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7,66 (d, 1H), 7,16 (dd, 1H), 7,08 (d, 1H), 5,23 (s; 2H), 3,77 (q, 2H), 1,51 (s, 9H), 1,22 (t, 3H)

C. Synthese von N-[4-Ethoxymethoxy-3-(4,4,5,5-tetramethyl-

[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-phenyl]-carbaminsäure-tert.butylester

Eine Mischung von 7,0 g (20,2 mmol) N-(3-Brom-4-ethoxymethoxy-phenyl)-carbaminsäure-tert.butylester aus Stufe B, 12,8 g (50,6 mmol) Diboron-pinacolester, 2,0 g (2,9 mmol) Dichloro (1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene)palladium (PdCl₂(dppf)) und 6,2 g (63,2 mmol) Kaliumacetat werden unter Argon mit 210 ml entgastem Dioxan versetzt. Das Gemisch wird 26 Stunden lang bei 80 °C gerührt und anschliessend mit einem Gemisch aus 4,2 g (16,9 mmol) Diboronpinacolester und 700 mg (0,95 mmol) PdCl₂(dppf) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird weitere 14 Stunden lang bei 80 °C gerührt und sodann auf Wasser gegossen, mit Essigsäureethylester extrahiert. Die organische Phase wird anschliessend mit einer gesättigten wässrigen Kochsalz-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und nach Filtration eingeeengt. Das erhaltene Rohprodukt wird an desaktiviertem Kieselgel* mit Hexan/Essigsäure-ethylester (1:1) gereinigt.

Es werden 5,30 g (61% der Theorie) N-[4-Ethoxymethoxy-3-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-phenyl]- carbaminsäure-tert.butylester erhalten.

D. Synthese von substituierten 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl-Derivaten

0,036 g (0,0001 mol) N-[4-Ethoxymethoxy-3-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-phenyl]- carbaminsäure-tert.butylester aus Stufe C und 0,013 mol des entsprechenden Bromderivates werden unter Argon in 70 ml 1,2-Dimethoxyethan gelöst. Anschließend werden 0,5 g (0,0005 mol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium und 13 ml einer 2normalen Kaliumcarbonatlösung zugegeben und die Reaktionsmischung auf 80 °C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 100 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit verdünnter Natronlauge extrahiert und sodann über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer im Vakuum abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (9:1) gereinigt. Das so erhaltene Produkt wird in 40 ml Ethanol auf 50 °C erwärmt. Anschliessend werden zur Herstellung des Hydrochlorides 15 ml einer 2,9 molaren ethanolische Salzsäurelösung zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 10 ml Ethanol gewaschen und sodann getrocknet.

2.1. 2-Hydroxy-5-amino-2'-methyl-biphenyl Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 2-Brom-toluol

Ausbeute: 95 % der Theorie

Masspektrum: MH^+ 199 (100)

2.2. 2-Hydroxy-5-amino-3'-methyl-biphenyl Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 3-Brom-toluol

Ausbeute: 84 % der Theorie

Masspektrum: MH^+ 199 (100)

2.3. 2-Hydroxy-5-amino-4'-methyl-biphenyl Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 4-Brom-toluol

Ausbeute: 88 % der Theorie

Masspektrum: MH^+ 199 (100)

2.4. 2-Hydroxy-5,4'-diamino-biphenyl Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 4-Brom-anilin

Ausbeute: 91 % der Theorie

Masspektrum: MH^+ 237 (100)

2.5. 5-Amino-biphenyl-2,4'-diol Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 4-Brom-phenol

Ausbeute: 96 % der Theorie

Masspektrum: MH^+ 201 (100)

2.6. 5-Amino-biphenyl-2,3'-diol Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 3-Brom-phenol

Ausbeute: 95 % der Theorie

Masspektrum: MH^+ 201 (100)

2.7. 2-Hydroxy-5-amino-4'-fluor-biphenyl Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-4-Fluor-benzol

Ausbeute: 95 % der Theorie

Masspektrum: MH^+ 203 (100)

2.8. 2-Hydroxy-5-amino-2'-fluor-biphenyl Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-2-Fluor-benzol

Ausbeute: 95 % der Theorie

Masspektrum: MH^+ 203 (100)

2.9. 5'-Amino-2'-hydroxy-biphenyl-4-carbonitril Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 4-Brom-benzonitril

Ausbeute: 95 % der Theorie

Masspektrum: MH^+ 210 (100)

2.10. 5'-Amino-2'-hydroxy-biphenyl-3-carbonitril Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 3-Brom-benzonitril

Ausbeute: 95 % der Theorie

Masspektrum: MH^+ 210 (100)

2.11. 2-Hydroxy-5-amino-2'-ethyl-biphenyl Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-2-ethyl-benzol

Ausbeute: 95 % der Theorie

Masspektrum: MH^+ 213 (100)

2.12. 2-Hydroxy-5-amino-4'-ethyl-biphenyl Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-4-ethyl-benzol

Ausbeute: 80 % der Theorie

Masspektrum: MH^+ 213 (100)

2.13. 2-Hydroxy-5-amino-2',4'-dimethyl-biphenyl Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 6-Brom-m-xylol

Ausbeute: 95 % der Theorie

Masspektrum: MH^+ 213 (100)

2.14. 2-Hydroxy-5-amino-2',3'-dimethyl-biphenyl Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 6-Brom-o-xylol

Ausbeute: 95 % der Theorie

Masspektrum: MH^+ 213 (100)

2.15. 2-Hydroxy-5-amino-2',5'-dimethyl-biphenyl Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 2-Brom-p-xylol

Ausbeute: 95 % der Theorie

Masspektrum: MH^+ 213 (100)

2.16. 2-Hydroxy-5-amino-3',5'-dimethyl-biphenyl Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 5-Brom-m-xylol

Ausbeute: 95 % der Theorie

Masspektrum: MH^+ 213 (100)

2.17. 2-Hydroxy-5-amino-3'-aminomethyl-biphenyl Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 3-Brom-benzylamin

Ausbeute: 87 % der Theorie

Masspektrum: MH^+ 251 (100)

2.18. 2-Hydroxy-5-amino-4'-methoxy-biphenyl Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 4-Brom-anisol

Ausbeute: 99 % der Theorie

Masspektrum: MH^+ 215 (100)

2.19. 2-Hydroxy-5-amino-2'-methoxy-biphenyl Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 2-Brom-anisol

Ausbeute: 79 % der Theorie

Masspektrum: MH^+ 215 (100)

2.20. 2-Hydroxy-5-amino-3'-methoxy-biphenyl Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 3-Brom-anisol

Ausbeute: 97 % der Theorie

Masspektrum: MH^+ 215 (100)

2.21. 2-Hydroxy-5-amino-5'-fluor-2'-methyl-biphenyl Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 2-Brom-4-fluor-toluol

Ausbeute: 82 % der Theorie

Masspektrum: MH^+ 217 (100)

2.22. 4-Amino-2-(1H-indol-5-yl)-phenol Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 5-Brom-indol

Ausbeute: 95 % der Theorie

Masspektrum: MH^+ 224 (100)

2.23. 1-(5'-Amino-2'-hydroxy-biphenyl-3-yl)-ethanone Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 2-Brom-acetophenon

Ausbeute: 56 % der Theorie

Masspektrum: MH^+ 227 (100)

2.24. 4-Amino-2-benzo[1,3]dioxol-5-yl-phenol Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 4-Brom-1,2-methylenedioxy-benzol

Ausbeute: 93 % der Theorie

Masspektrum: MH^+ 229 (100)

2.25. 2-Hydroxy-5-amino-3'-ethoxy-biphenyl Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-3-Ethoxy-benzol

Ausbeute: 78 % der Theorie

Masspektrum: MH^+ 229 (100)

2.26. 2-Hydroxy-5-amino-4'-methoxy-2'-methyl-biphenyl Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 2-Brom-5-methoxy-toluol

Ausbeute: 93 % der Theorie

Masspektrum: MH^+ 229 (100)

2.27. 2-Hydroxy-5-amino-2'-(2-hydroxy-ethyl)-biphenyl Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 2-(2-Bromphenyl)-ethanol

Ausbeute: 78 % der Theorie

Masspektrum: MH^+ 229 (100)

2.28. 2-Hydroxy-5-amino-4'-nitro-biphenyl Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 4-Brom-nitro-benzol

Ausbeute: 93 % der Theorie

Masspektrum: MH^+ 230 (100)

2.29. 2-Hydroxy-5-amino-4'-methylsulfanyl-biphenyl Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-4-methylmercapto-benzol

Ausbeute: 93 % der Theorie

Masspektrum: MH^+ 231 (100)

2.30. 2-Hydroxy-5-amino-4'-tert-butyl-biphenyl Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-4-tert.-butyl-benzol

Ausbeute: 89 % der Theorie

Masspektrum: MH^+ 241 (100)

2.31. 2-Hydroxy-5-amino-2',4'-dimethoxy-biphenyl Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 6-Brom-1,3-dimethoxy-benzol

Ausbeute: 88 % der Theorie

Masspektrum: MH^+ 245 (100)

2.32. 2-Hydroxy-5-amino-2',5'-dimethoxy-biphenyl Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 2-Brom-2,5-dimethoxy-benzol

Ausbeute: 88 % der Theorie

Masspektrum: MH^+ 245 (100)

2.33. 2-Hydroxy-5-amino-4'-(2-hydroxy-ethoxy)-biphenyl Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-4-(2-hydroxy-ethoxy)-benzol

Ausbeute: 88 % der Theorie

Masspektrum: MH^+ 245 (100)

2.34. 2-Hydroxy-5-amino-4'-trifluormethyl-biphenyl Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-4-trifluormethyl-benzol

Ausbeute: 86 % der Theorie

Masspektrum: MH^+ 253 (100)

2.35. 2-Hydroxy-5-amino-3',4'-dimethyl-biphenyl Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 4-Brom-o-xylol

Ausbeute: 95 % der Theorie

Masspektrum: MH^+ 213 (100)

2.36. 2-Hydroxy-5-amino-4'-ethoxy-biphenyl Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-4-ethoxy-benzol

Ausbeute: 93 % der Theorie

Masspektrum: MH^+ 229 (100)

2.37. 2-Hydroxy-5-amino-2'-methylsulfanyl-biphenyl Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-2-Methylmercapto-benzol

Ausbeute: 93 % der Theorie

Masspektrum: MH^+ 231 (100)

2.38. 2-Hydroxy-5-amino-3'-fluor-biphenyl Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-3-Fluor-benzol

Ausbeute: 95 % der Theorie

Masspektrum: MH^+ 203 (100)

2.39. 5-Amino-2'-methyl-biphenyl-2,4'-diol Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 4-Brom-3-methyl-phenol

Ausbeute: 94 % der Theorie

Masspektrum: MH^+ 215 (100)

2.40. 2-Hydroxy-5-amino-4'-(2-hydroxy-ethyl)-biphenyl Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-4-(2-Hydroxyethyl)-benzol

Ausbeute: 75 % der Theorie

Masspektrum: MH^+ 229 (100)

2.41. 2-Hydroxy-5-amino-4'-(1-hydroxy-ethyl)-biphenyl Hydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-4-(1-Hydroxyethyl)-benzol

Ausbeute: 56 % der Theorie

Masspektrum: MH^+ 229 (100)

Beispiele 3 bis 44: Haarfärbemittel

Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

1,25 mmol	Entwicklersubstanz der Formel (I) gemäss Tabelle 1
1,25 mmol	Kupplersubstanz gemäss Tabelle 1
1,0 g	Kaliumoleat (8prozentige wässrige Lösung)
1,0 g	Ammoniak (22prozentige wässrige Lösung)
1,0 g	Ethanol
0,3 g	Ascorbinsäure
ad 100,0 g	Wasser

50 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 50 g einer 6prozentigen wässrigen Wasserstoffperoxid-lösung vermischt. Anschliessend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die resultierenden Färbungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1:

Beispiel	Entwickler-substanz der Formel (I)	Kupplersubstanz			
		I. 1,3-Di-hydroxy-benzol	II. 1,3-Diamino-4-(2-hydroxy-ethoxy)-benzol*sulfat	III. 5-Amino-2-methyl-phenol	IV. 1-Naphtol
3.	1D	hellblond	rotviolett	rotorange	violett
4.	2.1.	hellblond	rotviolett	rotorange	violett
5.	2.2.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
6.	2.3.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
7.	2.4.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
8.	2.5.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
9.	2.6.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
10.	2.7.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
11.	2.8.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
12.	2.9.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
13.	2.10.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
14.	2.11.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett

15.	2.12.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
16.	2.13.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
17.	2.14.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
18.	2.15.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
19.	2.16.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
20.	2.17.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
21.	2.18.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
22.	2.19.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
23.	2.20.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
24.	2.21.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
25.	2.22.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
26.	2.23.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
27.	2.24.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
28.	2.25.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
29.	2.26.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
30.	2.27.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
31.	2.28.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
32.	2.29.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
33.	2.30.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
34.	2.31.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
35.	2.32.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
36.	2.33.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
37.	2.34.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
38.	2.35.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
39.	2.36.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
40.	2.37.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
41.	2.38.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett

42.	2.39.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
43.	2.40.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
44.	2.41.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett

Beispiele 45 bis 60: **Haarfärbemittel**

Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

X g	Entwicklersubstanz E1 der Formel (I) gemäss Tabelle 2
U g	Entwicklersubstanz E2 bis E9 gemäss Tabelle 2
Y g	Kupplersubstanz K11 bis K36 gemäss Tabelle 4
Z g	direktziehender Farbstoff D1 bis D3 gemäss Tabelle 3
10,0 g	Kaliumoleat (8prozentige wässrige Lösung)
10,0 g	Ammoniak (22prozentige wässrige Lösung)
10,0 g	Ethanol
0,3 g	Ascorbinsäure
ad 100,0 g	Wasser

30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschliessend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °Celsius wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die Färbeergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Beispiele 61 bis 66: Haarfärbemittel

Es werden cremeförmige Farbträgermassen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

X g	Entwicklersubstanz E1 der Formel (I) gemäss Tabelle 2
Y g	Kupplersubstanz K11 bis K36 gemäss Tabelle 4
Z g	direktziehender Farbstoff D2 gemäss Tabelle 3
15,0 g	Cetylalkohol
0,3 g	Ascorbinsäure
3,5 g	Natriumlaurylalkoholdiglycoethersulfat, 28%ige wässrige Lösung
3,0 g	Ammoniak, 22%ige wässrige Lösung
0,3 g	Natriumsulfit, wasserfrei
ad 100 g	Wasser

40 g der vorstehenden Färbecreme werden unmittelbar vor der Anwendung mit 40 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschliessend wird das Gemisch auf das Haar aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die Färbeergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle 6 zu entnehmen.

Tabelle 2:

Entwicklersubstanzen	
E1	2-Hydroxy-5-amino-biphenyl Hydrochlorid (gemäss Beispiel 1D)
E2	1,4-Diaminobenzol
E3	2,5-Diamino-phenylethanol-sulfat
E4	3-Methyl-4-amino-phenol
E5	4-Amino-2-aminomethyl-phenol-dihydrochlorid
E6	4-Amino-phenol
E7	N,N-Bis(2'-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin-sulfat
E8	4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-pyrazol-sulfat
E9	2,5-Diaminotoluol-sulfat

Tabelle 3:

Direktziehende Farbstoffe	
D1	2,6-Diamino-3-((pyridin-3-yl)azo)pyridin
D2	6-Chlor-2-ethylamino-4-nitro-phenol
D3	2-Amino-6-chlor-4-nitro-phenol

Tabelle 4:

Kupplersubstanzen	
K11	1,3-Diaminobenzol
K12	2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)amino-anisol-sulfat
K13	1,3-Diamino-4-(2'-Hydroxyethoxy)benzol-sulfat
K14	2,4-Diamino-5-fluor-toluol-sulfat
K15	3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-pyridin
K16	3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin-dihydrochlorid
K17	2,4-Diamino-5-ethoxy-toluol-sulfat
K18	N-(3-Dimethylamino)phenylharnstoff
K19	1,3-Bis(2,4-Diaminophenoxy)propan-tetrahydrochlorid
K21	3-Amino-phenol
K22	5-Amino-2-methyl-phenol
K23	3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol
K24	5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol-sulfat
K25	1-Naphthol
K26	1-Acetoxy-2-methyl-naphthalin
K31	1,3-Dihydroxy-benzol
K32	2-Methyl-1,3-dihydroxy-benzol
K33	1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol
K34	4-(2'-Hydroxyethyl)amino-1,2-methylenedioxybenzol-hydrochlorid
K35	3,4-Methylenedioxy-phenol
K36	2-Amino-5-methyl-phenol

Tabelle 5: Haarfärbemittel

Bsp.	45	46	47	48	49	50
Farb- stoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E1	0,096	0,24	0,3	0,04	0,01	0,7
E2				0,9		
E5						
E6						
E9					0,096	1,8
K12					0,01	
K18						0,03
K21					0,02	0,06
K22	0,08	0,2	0,25	0,056		0,58
K25					0,03	
K31				0,2		0,8
K32		0,03	0,05	0,316		
K35	0,018					
K36		0,03	0,05	0,01		
K26						
D1				0,01		
D3	0,04	0,06	0,025			
Farbe	hellblond- kupfergold	kupfergold	hellkupfer	purpur- braun	silber- blond	dunkel- maha- goni

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Bsp.	51	52	53	54	55	56
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E1	0,01	0,6	1	0,2	0,8	0,6
E2	2,0			1,9		
E3		0,05				
E8			1			
E9					1,0	0,7
K12			1,1			
K13	0,07					0,8
K16						1,0
K17			1,1			
K18				1,25		
K21	0,4			0,28		
K22	0,08	0,5				
K25					0,8	
K31	0,8					
K32		0,03				
K33					0,75	
K36		0,03				
D1		0,25				
D3		0,15				
Farbe	schwarz-braun	orange	blauviolett	blaurot	pink	bordeaux-rot

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Bsp.	57	58	59	60		
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E1	0,01	0,01	0,05	0,6		
E3	1,4	4,5				
E5				0,25		
E6			0,1			
E8		0,8	0,5	0,01		
E9	2,5					
K12	0,6					
K13	0,2			0,8		
K14		0,25				
K16	0,01					
K18				1,25		
K19	0,8					
K21	0,3			0,28		
K22		5,0				
K25		0,4				
K23			0,6			
K31	1,1					
K32				0,33		
K36			0,19			
D2			0,5			
Farbe	schwarz	rot-violett	rotorange	warmes gelb		

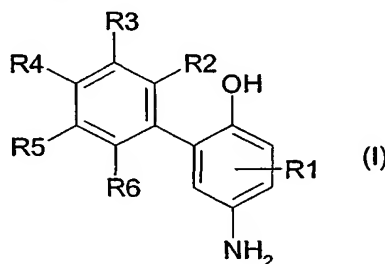
Tabelle 6: Haarfärbemittel

Bsp.	61	62	63	64	65	66
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E1	0,1	0,2	0,01	2,0	0,5	0,7
E4						1,6
E8				0,25	0,8	0,2
E9	3,2	1,71	0,02			1,8
K13	0,23	0,1			1,3	
K14	0,2					
K16			0,015			
K21	0,4	0,8			0,02	
K22	0,08		0,25	1,8		4,5
K23		0,2			0,03	
K31	1,05	0,135	0,02	0,25		0,8
K25						0,55
K26			0,03			
K19					1,7	
K36		0,27				
D2		0,01				
Farbe	dunkel-braun	schoko-braun	silberblond	orange	blau-violett	rotviolett

Alle in der vorliegenden Anmeldung enthaltenen Prozentangaben stellen soweit nicht anders angegeben Gewichtsprozente dar.

Patentansprüche

1. Mittel zur oxidativen Färbung von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, dadurch gekennzeichnet, dass es als Entwicklersubstanz mindestens ein 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl-Derivat der allgemeinen Formel (I) oder dessen physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze enthält,



worin

R1 gleich Wasserstoff, einem Halogenatom, einer C₁-C₄-Alkylgruppe, einer C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe, einer C₁-C₄-Alkoxygruppe oder einer C₁-C₄-Hydroxyalkoxygruppe ist;

R2, R3, R4, R5, R6 gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine Hydroxygruppe, eine C₁-C₄-Alkoxygruppe, eine C₁-C₄-Hydroxyalkoxygruppe, eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine C₁-C₄-Alkylthioethergruppe, eine Mercaptogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine Alkylaminogruppe, eine Dialkylaminogruppe, eine Trifluormethangruppe, eine -C(O)H-Gruppe, eine -C(O)CH₃-Gruppe, eine -C(O)CF₃-Gruppe, eine -Si(CH₃)₃-Gruppe, eine C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe, eine C₃-C₄ Dihydroxyalkylgruppe, eine -CH=CHR₇-Gruppe, eine -(CH₂)_p-CO₂R₈-Gruppe oder eine -(CH₂)_p-R₉-Gruppe mit p= 1,2,3 oder 4, eine -C(R₁₀)=NR₁₁-Gruppe oder eine C(R₁₂)H-NR₁₃R₁₄-Gruppe bedeuten, oder zwei nebeneinanderliegende Reste R2 bis R6 eine -O-CH₂-O-Brücke bilden;

R7 gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Nitrogruppe, einer Aminogruppe, einer CO_2R_{12} -Gruppe oder einer $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ -Gruppe ist;
R8, R10 und R13 gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander gleich Wasserstoff oder einer C_1 - C_4 -Alkylgruppe sind;
R9 gleich einer Aminogruppe oder einer Nitrilgruppe ist;
R11, R14 und R15 gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer C_1 - C_4 -Alkylgruppe, einer C_1 - C_4 -Hydroxyalkylgruppe, einer C_3 - C_4 -Dihydroxyalkyl-

gruppe oder einem Rest der Formel  sind;

R12 gleich Wasserstoff, einer Aminogruppe oder einer Hydroxygruppe ist; unter der Bedingung, dass die Verbindung der Formel (I) kein Inversionszentrum aufweist.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass **R1** gleich Wasserstoff ist.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass **R1** Wasserstoff bedeutet und 4 der Reste **R2** bis **R6** gleich Wasserstoff sind während der 5. Rest gleich Wasserstoff, einer Methylgruppe, einer Aminogruppe, einer Hydroxygruppe, einer Methoxygruppe, einer C_1 - C_4 -Hydroxyalkylgruppe oder einer C_1 - C_4 -Hydroxyalkoxygruppe ist.
4. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste **R1** bis **R6** gleichzeitig Wasserstoff bedeuten.
5. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass 4 der Reste **R2** bis **R6** gleich Wasserstoff sind während der 5. Rest gleich Wasserstoff, einer Methylgruppe, einer Aminogruppe, einer Hydroxy-

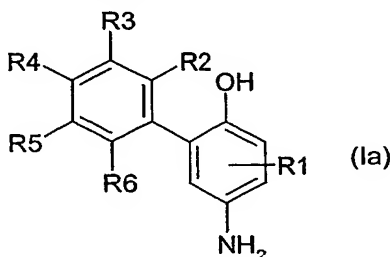
gruppe, einer Methoxygruppe, einer C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe oder einer C₁-C₄-Hydroxyalkoxygruppe ist.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl-Derivat der Formel (I) ausgewählt ist aus 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl, 2,4'-Dihydroxy-5-amino-biphenyl, 2-Hydroxy-5-amino-4'-(2''-hydroxyethoxy)-biphenyl, 2,4'-Dihydroxy-5-amino-2'-methyl-biphenyl, 2-Hydroxy-5-amino-4'-(2''-hydroxyethyl)-biphenyl, 2-Hydroxy-5,4'-diamino-biphenyl oder deren physiologisch verträglichen Salzen.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl-Derivat der Formel (I) in einer Menge von 0,005 bis 20,0 Gewichtsprozent enthalten ist.

8. Mittel einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es einen pH-Wert von 6,5 bis 11,5 aufweist.

9. 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl-Derivate der Formel (Ia) oder deren physiologisch verträglichen, wasserlöslichen Salze,



worin

R₁ gleich Wasserstoff, einem Halogenatom, einer C₁-C₄-Alkylgruppe, einer C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe, einer C₁-C₄-Alkoxygruppe oder einer C₁-C₄-Hydroxyalkoxygruppe ist;

R2, R3, R4, R5, R6 gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine Hydroxygruppe, eine C₁-C₄-Alkoxygruppe, eine C₁-C₄-Hydroxyalkoxygruppe, eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine C₁-C₄-Alkylthioethergruppe, eine Mercaptogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine Alkylaminogruppe, eine Dialkylaminogruppe, eine Trifluormethangruppe, eine -C(O)H-Gruppe, eine -C(O)CH₃-Gruppe, eine -C(O)CF₃-Gruppe, eine -Si(CH₃)₃-Gruppe, eine C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe, eine C₃-C₄ Dihydroxyalkylgruppe, eine -CH=CHR₇-Gruppe, eine -(CH₂)_p-CO₂R₈-Gruppe oder eine -(CH₂)_p-R₉-Gruppe mit p= 1,2,3 oder 4, eine -C(R₁₀)=NR₁₁-Gruppe oder eine C(R₁₂)H-NR₁₃R₁₄-Gruppe bedeuten, oder zwei nebeneinanderliegende Reste R₂ bis R₆ eine -O-CH₂-O-Brücke bilden; **R₇** gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Nitrogruppe, einer Aminogruppe, einer CO₂R₁₂-Gruppe oder einer -C(O)CH₃-Gruppe ist; **R₈, R₁₀ und R₁₃** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander gleich Wasserstoff oder einer C₁-C₄-Alkylgruppe sind; **R₉** gleich einer Aminogruppe oder einer Nitrilgruppe ist; **R₁₁, R₁₄ und R₁₅** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer C₁-C₄-Alkylgruppe, einer C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe, einer C₃-C₄-Dihydroxyalkyl-

gruppe oder einem Rest der Formel  sind;

R₁₂ gleich Wasserstoff, einer Aminogruppe oder einer Hydroxygruppe ist; unter der Bedingung, dass die Verbindung der Formel (I) kein Inversionszentrum aufweist und der Rest **R₂** nicht gleich Wasserstoff oder einer Hydroxygruppe ist.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

II International Application No

PCT/EP 01/02704

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C215/76 C07C215/78 C07C215/80 C07C217/80 C07C255/59
 C07C225/22 C07C323/31 C07D317/58 C07D209/08 A61K7/13
 D06P1/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C07D A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 26 59 056 A (HENKEL KGAA) 6 July 1978 (1978-07-06) claims 1,5; examples 1-4 ---	1-9
X	DE 25 18 393 A (HENKEL & CIE GMBH) 4 November 1976 (1976-11-04) claims 1-4; examples 13,15 ---	1-9
X	US 3 901 918 A (K. KOGA ET AL.) 26 August 1975 (1975-08-26) column 35, line 16,17 ---	9
X	EP 0 027 679 A (WARNER-LAMBERT CO.) 29 April 1981 (1981-04-29) page 20, paragraph 4; claim 9 ---	9
	--- -/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 August 2001

Date of mailing of the international search report

17/09/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Glikman, J-F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No

PCT/EP 01/02704

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	R.C. WEAST: "CRC handbook of chemistry and physics" 1988 , CRC PRESS , US XP002176454 157200 edition 69 page C153, line 3388 ---	9
X	DATABASE CHEMICAL ABSTRACTS 'Online! STN; access number 113: 23 572, XP002176455 Registry Number 127745-90-8 abstract & A. AVDEENKO: "Structure of products in reaction of N-arenesulfonyl-p-quinonimines with naphthols" ZH. ORG. KHIM., vol. 25, no. 11, 1989, pages 2375-2381, ussr ---	9
X	DATABASE CHEMICAL ABSTRACTS 'Online! STN; access number 77: 61436, XP002176456 Registry Number 38045-22-6 abstract & E. TITOV ET AL.: "Production of 2-(2-hydroxy-1-naphtyl)-4-aminophenols" KHIM. TEKHNOL., no. 22, 1971, pages 13-15, Kharkov -----	9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Application No

PCT/EP 01/02704

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2659056	A	06-07-1978	NONE	
DE 2518393	A	04-11-1976	NONE	
US 3901918	A	26-08-1975	JP 48070731 A	25-09-1973
			JP 850742 C	19-03-1977
			JP 48083915 A	08-11-1973
			JP 51025170 B	29-07-1976
			JP 850744 C	19-03-1977
			JP 48087910 A	19-11-1973
			JP 51025172 B	29-07-1976
			JP 853525 C	31-03-1977
			JP 49000011 A	05-01-1974
			JP 51027164 B	11-08-1976
			JP 826719 C	31-08-1976
			JP 49012918 A	04-02-1974
			JP 51001167 B	14-01-1976
			JP 853526 C	31-03-1977
			JP 49022205 A	27-02-1974
			JP 51027165 B	11-08-1976
			JP 922739 C	22-09-1978
			JP 49031412 A	20-03-1974
			JP 51027166 B	11-08-1976
			JP 826721 C	31-08-1976
			JP 49031413 A	20-03-1974
			JP 51002009 B	22-01-1976
			JP 826722 C	31-08-1976
			JP 49033714 A	28-03-1974
			JP 51002010 B	22-01-1976
			JP 922740 C	22-09-1978
			JP 49033715 A	28-03-1974
			JP 51027167 B	11-08-1976
			JP 48051714 A	20-07-1973
			JP 51015778 B	19-05-1976
			DE 2253161 A	10-05-1973
			FR 2161937 A	13-07-1973
			GB 1408200 A	01-10-1975
			NL 7214690 A	02-05-1973
			IT 966700 B	20-02-1974
EP 27679	A	29-04-1981	AT 4422 T	15-08-1983
			AU 567916 B	10-12-1987
			AU 2464084 A	19-07-1984
			AU 537068 B	07-06-1984
			AU 5979980 A	30-04-1981
			DE 3064528 D	15-09-1983
			DK 284380 A	19-04-1981
			ES 492979 D	01-06-1981
			ES 8105714 A	01-09-1981
			IE 49997 B	22-01-1986
			JP 56065873 A	03-06-1981
			PH 17437 A	23-08-1984
			ZA 8003940 A	30-09-1981

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/02704

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDEGEGENSTANDES

IPK 7 C07C215/76 C07C215/78 C07C215/80 C07C217/80 C07C255/59
 C07C225/22 C07C323/31 C07D317/58 C07D209/08 A61K7/13
 D06P1/32

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C C07D A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 26 59 056 A (HENKEL KGAA) 6. Juli 1978 (1978-07-06) Ansprüche 1,5; Beispiele 1-4 ---	1-9
X	DE 25 18 393 A (HENKEL & CIE GMBH) 4. November 1976 (1976-11-04) Ansprüche 1-4; Beispiele 13,15 ---	1-9
X	US 3 901 918 A (K. KOGA ET AL.) 26. August 1975 (1975-08-26) Spalte 35, Zeile 16,17 ---	9
X	EP 0 027 679 A (WARNER-LAMBERT CO.) 29. April 1981 (1981-04-29) Seite 20, Absatz 4; Anspruch 9 ---	9
	--- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31. August 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17/09/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Glikman, J-F

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

III. Uniales Aktenzeichen

PCT/EP 01/02704

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	R.C. WEAST: "CRC handbook of chemistry and physics" 1988 , CRC PRESS , US XP002176454 157200 edition 69 Seite C153, Zeile 3388 ----	9
X	DATABASE CHEMICAL ABSTRACTS 'Online! STN; access number 113: 23 572, XP002176455 Registry Number 127745-90-8 Zusammenfassung & A. AVDEENKO: "Structure of products in reaction of N-arenesulfonyl-p-quinonimines with naphthols" ZH. ORG. KHIM., Bd. 25, Nr. 11, 1989, Seiten 2375-2381, ussr ----	9
X	DATABASE CHEMICAL ABSTRACTS 'Online! STN; access number 77: 61436, XP002176456 Registry Number 38045-22-6 Zusammenfassung & E. TITOV ET AL.: "Production of 2-(2-hydroxy-1-naphtyl)-4-aminophenols" KHIM. TEKHNOL., Nr. 22, 1971, Seiten 13-15, Kharkov -----	9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Il des Aktenzeichen

PCT/EP 01/02704

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 2659056	A	06-07-1978	KEINE		
DE 2518393	A	04-11-1976	KEINE		
US 3901918	A	26-08-1975	JP	48070731 A	25-09-1973
			JP	850742 C	19-03-1977
			JP	48083915 A	08-11-1973
			JP	51025170 B	29-07-1976
			JP	850744 C	19-03-1977
			JP	48087910 A	19-11-1973
			JP	51025172 B	29-07-1976
			JP	853525 C	31-03-1977
			JP	49000011 A	05-01-1974
			JP	51027164 B	11-08-1976
			JP	826719 C	31-08-1976
			JP	49012918 A	04-02-1974
			JP	51001167 B	14-01-1976
			JP	853526 C	31-03-1977
			JP	49022205 A	27-02-1974
			JP	51027165 B	11-08-1976
			JP	922739 C	22-09-1978
			JP	49031412 A	20-03-1974
			JP	51027166 B	11-08-1976
			JP	826721 C	31-08-1976
			JP	49031413 A	20-03-1974
			JP	51002009 B	22-01-1976
			JP	826722 C	31-08-1976
			JP	49033714 A	28-03-1974
			JP	51002010 B	22-01-1976
			JP	922740 C	22-09-1978
			JP	49033715 A	28-03-1974
			JP	51027167 B	11-08-1976
			JP	48051714 A	20-07-1973
			JP	51015778 B	19-05-1976
			DE	2253161 A	10-05-1973
			FR	2161937 A	13-07-1973
			GB	1408200 A	01-10-1975
			NL	7214690 A	02-05-1973
			IT	966700 B	20-02-1974
EP 27679	A	29-04-1981	AT	4422 T	15-08-1983
			AU	567916 B	10-12-1987
			AU	2464084 A	19-07-1984
			AU	537068 B	07-06-1984
			AU	5979980 A	30-04-1981
			DE	3064528 D	15-09-1983
			DK	284380 A	19-04-1981
			ES	492979 D	01-06-1981
			ES	8105714 A	01-09-1981
			IE	49997 B	22-01-1986
			JP	56065873 A	03-06-1981
			PH	17437 A	23-08-1984
			ZA	8003940 A	30-09-1981

THIS PAGE BLANK (USPTO)